

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-327761

(P2003-327761A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 23/26		C 0 8 L 23/26	4 J 0 0 2
C 0 8 F 8/46		C 0 8 F 8/46	4 J 0 3 8
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 3 9
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D 4 J 0 4 0
			Z 4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2003-56469 (P2003-56469)

(22) 出願日 平成15年3月4日 (2003. 3. 4)

(31) 優先権主張番号 特願2002-58419 (P2002-58419)

(32) 優先日 平成14年3月5日 (2002. 3. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 藤野 謙一

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙
株式会社化成成品開発研究所内

(72) 発明者 吉岡 英敏

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙
株式会社化成成品開発研究所内

(74) 代理人 100063484

弁理士 箕浦 清

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性分散液、その製造方法及び用途

(57) 【要約】

【課題】 ハイソリッド化が可能で、低温焼付時にも良好なポリオレフィン基材への付着性、耐ガソール性を有する新規な水性分散液を提供することを目的とする。

【解決手段】 塩素含有率が5～40重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト量が0.1～20重量%、重量平均分子量が10,000～300,000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体及び安定剤を分散含有することを特徴とする水性分散液、およびその製造方法及び用途。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素含有率が5～40重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト量が0.1～20重量%、重量平均分子量が10,000～300,000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体及び安定剤を分散含有することを特徴とする水性分散液。

【請求項2】 さらに、界面活性剤及び塩基性物質を含む請求項1記載の水性分散液。

【請求項3】 重合触媒としてメタロセン化合物を用いて製造されたプロピレン系ランダム共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物を0.1～20重量%グラフト共重合した後、もしくは前に、塩素含有率が5～40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が10,000～300,000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を、水中に分散させることを特徴とする水性分散液の製造方法。

【請求項4】 前記カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体に、さらに、界面活性剤及び塩基性物質を添加して水中に分散させる請求項3記載の水性分散液の製造方法。

【請求項5】 請求項1又は2記載の水性分散液を用いたプライマー。

【請求項6】 請求項1又は2記載の水性分散液を用いた塗料。

【請求項7】 請求項1又は2記載の水性分散液を用いたインキ。

【請求項8】 請求項1又は2記載の水性分散液を用いた接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレンをはじめとする各種難付着性樹脂成型品を塗装する際に使用する水性分散液に関する。さらに詳しくは、プライマー、塗料、インキ、該成型品を他の基材と接着する際の接着剤用途に適した水性分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は化学的安定性が高く、廉価であり、物性バランスが優れ、リサイクル可能である等の理由により、自動車部品、家庭用電化製品、雑貨類向け成型品を中心に使用量が増加している。しかし、オレフィン系樹脂は非極性であり、塗装や接着が困難であるという欠点を有する。そこで、塩素化ポリプロピレンや酸変性塩素化ポリプロピレンをプライマー、あるいは塗料、インキ、接着剤の構成要素として使用するのが一般的である。

【0003】従来、この塩素化樹脂は、トルエン、キシレン等の芳香族有機溶剤に溶解して使用されていたが、環境問題、安全衛生の観点から水性化の試みが広く行われている（特公平8-6009号、特開平5-209006号、特開平6-80738号、特許2769958号、W090/12656等）。しかし、

これら水性樹脂には、基材へ塗布した後の乾燥・焼付工程で、溶剤系樹脂と比較して多大なエネルギーと時間を必要とする問題がある。

【0004】この問題を解決するため、塩素化樹脂水性分散液のハイソリッド化及び低温焼付対応が求められるようになってきている。他方、ポリオレフィン基材の高剛性化が進んでおり、特に80～90℃程度の低温焼付条件では従来の塩素化樹脂発底の水性分散液では十分な付着力が得られず、対応が困難になってきている。更に、自動車部品用途では耐ガンホール性等も兼ね備えることが求められるようになり、一層対応が困難な状況にある。

【0005】低温焼付に対応する手段の一つとして原料ポリプロピレンの軟化温度を下げる方法が有効であるが、従来のチーグラ・ナッタ系触媒を用いる重合法で軟化温度を下げるためには、エチレンあるいは他の α -オレフィンの組成比を上げる必要があり、結果として付着性、耐ガンホール性等の物性が低下する。物性低下を抑えるために塩素化樹脂の分子量を上げると、水性化工程での熔融粘度増加による分散不良が起こったり、得られた最終製品の粘度が上がるためハイソリッド化には向かない。

【0006】また、従来のポリプロピレン、プロピレンとエチレンあるいは他の α -オレフィンの共重合体は分子量分布が広く、酸変性あるいは塩素化後の分子量分布も広がるが、比較的低分子量の成分の存在により、付着性や耐溶剤性が低下する。特に、耐ガンホール性の低下は著しく、これを改善するためには溶剤による抽出等を行って低分子量成分を除去する工程が必要となり、不経済である。

【0007】一方、メタロセン触媒を使用して製造されるシンジオタクティックポリプロピレン（以下、SPP）は軟化温度が低く、分子量分布も狭いという特徴があり、このSPPを利用した塩素化樹脂からなるプライマーの技術が開示されている（特許3045498号）。しかし、基材の多くがチーグラ・ナッタ系触媒を使用して製造されるアイソタクティックポリプロピレン（IPP）を主成分としているため、十分な付着力が得られない。

【0008】上記のように、従来の塩素化樹脂を使用した水性分散液では、ハイソリッド化、低温焼付に対応しつつ、良好な付着力、耐ガンホール性を得ることはできなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ハイソリッド化が可能で、低温焼付時にも良好なポリプロピレンをはじめとする各種難付着性樹脂基材への付着性、耐ガンホール性を有する新規な水性分散液を提供することを目的とする。

【0010】本発明者らは、本課題を解決するために鋭意検討を行った結果、メタロセン触媒存在下重合されたプロピレン系ランダム共重合体を発底としたカルボキシ

ル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の水性分散液が、本課題を解決することを見いだした。更に、本発明の水性分散液はポリプロピレン基材に良好な付着性を示すだけでなく、PETをはじめとする他の難付着性基材にも同様に良好な付着性を示すことを見いだした。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば以下の
(1)～(8)が提供される。

(1) 塩素含有率が5~40重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト量が0.1~20重量%、重量平均分子量が10,000~300,000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体及び安定剤を分散含有することを特徴とする水性分散液。

(2) さらに、界面活性剤及び塩基性物質を含む(1)記載の水性分散液。

(3) 重合触媒としてメタロセン化合物を用いて製造されたプロピレン系ランダム共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物を0.1~20重量%グラフト共重合した後、もしくは前に、塩素含有率が5~40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が10,000~300,000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を、水中に分散させることを特徴とする水性分散液の製造方法。

(4) 前記カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体に、さらに、界面活性剤及び塩基性物質を添加して水中に分散させる (3) 記載の水性分散液の製造方法。

(5) (1) 又は (2) 記載の水性分散液を用いたプライマー。

(6) (1) 又は (2) 記載の水性分散液を用いた塗料。

(7) (1) 又は (2) 記載の水性分散液を用いたインキ。

(8) (1) 又は (2) 記載の水性分散液を用いた接着剤。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の原料であるプロピレン系ランダム共重合体は、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて、主成分であるプロピレンと、モノマーとして他の α -オレフィンとを共重合して得られたプロピレン系ランダム共重合体である。ノバテック（日本ポリケム（株）製）等の市販品を用いることもできる。

【0013】モノマーである他の α -オレフィンとしては、エチレン又は炭素数4以上のオレフィンからなる群から少なくとも1種を選択することができる。炭素数4以上のオレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。メタロセン触媒を用いることにより、チーグラ-ナッタ触媒よりも、共重合しうるモノマーの範囲を広げることができる。

【0014】ここで使用されるメタロセン触媒とは、公知のものが使用できる。具体的には以下に述べる成分（A）及び（B）、さらに必要に応じて（C）を組み合わせ得られる触媒が望ましい。

成分(A) ; 共役五員環配位子を少なくとも一個有する
周期律表4~6族の遷移金属化合物であるメタロセン錯
体。

成分 (B) ; 化合物 (B) とメタロセン錯体 (A) を反応させることにより、該メタロセン錯体 (A) を活性化することのできる助触媒 (イオン交換性層状ケイ酸塩)。

成分（C）：有機アルミニウム化合物。

【0015】本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、公知の方法（特開2001-206914など）で製造することができる。例えば、反応釜にプロピレン、エチレン、水素を供給しながら連続的にアルキルアルミニウムとメタロセン触媒を添加しながら製造を行う。

【0016】本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、示差走査型熱量計（以下、DSC）による融点（以下、Tm）が115～165℃のものが好ましく、オレフィン組成や重合条件は適宜選択できる。165℃より高いと溶剤溶解性が低下する。115℃より低いと素材への付着性が低下する。より好ましくは115～135℃の低融点プロピレン系ランダム共重合体である。

【0017】本発明におけるDSCによるTmの測定は、セイコー電子工業製DSC測定装置を用い、約5mgの試料を200℃で5分間融解後、40℃まで10℃/minの速度で降温して結晶化した後に、更に10℃/minで200℃まで昇温して融解した時の融解ピーク温度及び融解終了温度で評価した。

【0018】本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、パンバリーミキサー、ニーダー、押出機等を使用し、融点以上350℃以下の温度でラジカル発生剤の存在下で公知の方法で熱減成したもの、あるいは熱減成しないものを、単独あるいは混合して使用しても構わない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化物系化合物が望ましい。

【0019】上記有機過酸化物系化合物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、

クミルパーオキシオクトエート等があげられる。

【0020】また、本発明では、上記のようにして得られたプロピレン系ランダム共重合体を単独でも、複数の種類を併用したものをを用いることができる。特に、 T_m が115～165℃の範囲内のものをを用いることが好ましい。さらに、IPPやSPP等他のポリオレフィンを混合したものも使用できる。用途にもよるが、全樹脂において、IPPやSPPは、50重量%まで混合することができる。

【0021】本発明のカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体は、上記プロピレン系ランダム共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸及び塩素を導入することにより得られるが、その製造は次に挙げる2つの方法により製造可能である。すなわち、プロピレン系ランダム共重合体にあらかじめ α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させた後、塩素化反応を行う方法(第一の方法)と、塩素化反応を行った後に α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させ方法(第二の方法)である。第一の方法の方が、最終的な水性分散液の諸物性が優れる。

【0022】以下にその具体的な製造方法を例示する。第一の方法において、まずプロピレン系ランダム共重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する方法は、ラジカル開始剤の有無によらずグラフト重合できるが、開始剤を用いる方が好ましく、例えばベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物を用いることが好ましい。ラジカル開始剤の種類や使用量は反応条件により適宜選択できるが、プロピレン系ランダム共重合体(固形分)に対して、0.1～5重量%程度使用することが望ましい。これより少ないとグラフト反応率が低下し、多くてもグラフト反応率の低下や内部架橋、低分子量化等の副反応が生じる。ラジカル発生剤の存在下で上記樹脂を融点以上に加熱溶解して反応させる方法(熔融法)、上記樹脂を有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱攪拌して反応させる方法(溶液法)等、公知の方法によって行うことができる。

【0023】熔融法の場合には、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し融点以上300℃以下の温度で短時間で反応させるので、操作が簡単であるという利点がある。

【0024】一方、溶液法に於いては、有機溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤を使うことが望ましいが、他にエステル系溶剤、ケトン系溶剤等を一部混合して使用しても差し支えない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化物系化合物が望ましい。有機過酸化物系化合物としては、上記したものを用いることができ

る。

【0025】溶液法の場合には、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合した後、塩素化反応をする場合には上記溶媒を揮発させ、クロロホルム等の塩素化溶媒に置き換える必要があるため、第一の方法では熔融法の方が好ましい。

【0026】続いて行われる塩素化反応は公知の方法で容易に実施できる。例えば、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合したプロピレン系ランダム共重合体を、水、クロロホルム等の媒体に分散又は溶解し、触媒の存在下あるいは紫外線照射下において加圧又は常圧下に50～130℃の温度範囲で塩素ガスを吹き込むことにより行われる。50℃未満では塩素化反応が不均一となり、溶剤溶解性が悪化し、130℃より高いと塩素化反応中に低分子化が起こり、接着性や印刷適性が低下する。

【0027】第二の方法である塩素化反応を行った後 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させる方法では、まず、プロピレン系ランダム共重合体をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解し、第一の方法と同様に塩素化反応を行い塩素化プロピレン系ランダム共重合体を製造した後、溶媒をトルエン、キシレン等の溶媒に変更し、次いで α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物を上記有機過酸化物の存在下でグラフト共重合を行う。反応温度は50℃以上、溶媒の沸点以下の温度で実施できる。

【0028】第一の方法及び第二の方法において、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物、開始剤の添加順序、方法等は適宜選択できる。また、反応終了時に減圧工程を設け、残留するモノマー類を取り除くこともできる。

【0029】本発明では、溶剤抽出等の低分子量成分除去工程を設けなくとも諸物性が優れることを特徴としているが、低分子量成分除去を行っても当然構わない。低分子量成分除去を行う場合には、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフト重合させた後に行うのが好ましい。

【0030】本発明において、プロピレン系ランダム共重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する目的は、本発明の水性分散液をプライマーとして使用した場合に、上塗り塗料との付着性を付与するためであり、更に水への分散性を高めるためである。塩素化ポリオレフィンは元来極性は低く、そのままではプライマー(下塗り剤)として使用した場合、PP素材との付着性は良好であるが、極性の高い上塗り塗料(例えばポリウレタン塗料、メラミン塗料)との付着性はほとんどない。従って、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合することによって塩素化ポリオレフィンの極性を高めることが重要になる。また、塩素化ポリオレフィンの極性を高めることによりPETをは

じめとする他の各種難付着性基材への付着力も付与される。

【0031】使用できる α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アコニット酸及びこれらの無水物、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、メサコン酸などが例示できる。これら不飽和カルボン酸又はその無水物を単独あるいは組み合わせて使用できるが、ポリオレフィン樹脂へのグラフト性を考慮すると無水マレイン酸が最も適している。

【0032】本発明において、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合によって導入する量は、原料プロピレン系ランダム共重合体に対して0.1～20重量%が最適である。この範囲より含有量が少ないと良好な水性分散液が得られず、付着性等も低下し、逆に多すぎると未反応の不飽和カルボン酸又はその無水物が多く発生したり、耐水性等が低下するため好ましくない。より好ましくは、1.0～10重量%である。尚、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト重量%は、アルカリ滴定法、あるいはFT-IR法により求めることができる。

【0033】カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の塩素含有率は、低いほどポリプロピレン系樹脂への付着性は良くなるが、低すぎると樹脂の軟化点、融点が上昇するため、低温焼付け時の付着性が低下する。また、塩素含有率が高くなるとポリプロピレン系樹脂との付着性が低下するため、塩素含有率は5～40重量%、好ましくは15～30重量%が最適である。尚、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の塩素化度は、JIS K 7210に準じて滴定により求められる。

【0034】本発明で用いるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の重量平均分子量（以下、 M_w ）は、10,000～300,000である。10,000未満では樹脂の凝集力が不足し、300,000を超えるとインキ及び接着剤のハンドリングが低下するため好ましくない。尚、本発明における M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPC、標準物質：ポリスチレン樹脂）によって測定された値である。

【0035】塩素化ポリオレフィンには紫外線や、高熱にさらされると脱塩酸を伴い劣化する。特に、乳化工程で加熱されたり、機械的なせん断力を受けると脱塩酸しやすい。カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体が脱塩酸により劣化を起こすと、樹脂の着色とともにPP基材への付着性低下等の物性低下をはじめ、遊離する塩酸により水性分散液の安定性が低下したり、作業環境の悪化を引き起こすことから、安定剤の添加は必須である。安定剤として特に好ましいのはエポキシ化合物である。エポキシ化合物は特に限定されないが、塩素化樹脂と相溶するものが好ましく、エポキシ当量が100

から500程度のもので、一分子中にエポキシ基を1個以上有するエポキシ化合物が例示できる。たとえば、天然の不飽和基を有する植物油を過酢酸などの過酸でエポキシ化したエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油、また、オレイン酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の不飽和脂肪酸をエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類、シクロヘキセンオキサイド、 α -ピネンオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物、ビスフェノールAや多価アルコールとエピクロロヒドリンを縮合した、例えばビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が例示される。その他、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、s-ブチルフェニルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェノールポリエチレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表されるモノエポキシ化合物類が例示される。また、ポリ塩化ビニル樹脂の安定剤として使用されている、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属石鹸類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチルマレート等の有機金属化合物類、ハイドロタルサイト類化合物も使用でき、これらを併用して使用してかまわない。

【0036】エポキシ化合物の使用量はエポキシ当量や使用条件により適宜選択できるが、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体重量に対して0.1～10重量%が好ましい。0.1重量%より少ないと安定剤としての効果がなく、10重量%より多いと不経済であるだけでなく、物性低下を起こすこともある。エポキシ化合物は、乳化工程前に添加して熱や機械的せん断力により発生する遊離塩酸を補足できるし、あるいは乳化後に別に水性化されたエポキシ化合物を添加し、貯蔵時や使用時に遊離塩酸によってpHが変動することの無いよう調整することもできる。

【0037】本発明において、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を分散含有する水性分散液とはエマルジョンの状態であることを示し、公知の方法により得ることができる。例えば、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を約100℃で溶融させ、安定剤、少量の有機溶剤、必要により界面活性剤及び塩基性物質を加えて溶融混練した後、80～98℃の水を加えてW/O型エマルジョンを形成させ、引き続き水を加えながらO/W型エマルジョンに転相させる方法を用いることができる。

【0038】乳化装置としては、例えば円筒型反応機にアンカー型攪拌羽根やマックスブレンド型攪拌羽根を供

えたもの、あるいは、更にホモジナイザー、ディスパー等の高速攪拌機を備えたもの、例えば、ハーモテック（エム・テクニク製）、ハイビスディスパーミックス（特殊機化工業製）、コンビミックス（特殊機化工業製）等、さらに、二軸押出機等を使用できる。また、攪拌装置を備えたオートクレープ等の装置を用いて加圧下、100℃以上の温度で乳化することもできる。

【0039】本発明において、乳化時に、界面活性剤を用いると、より安定な水性分散液が得られる効果があり、特に濃度が高い水性分散液を得る場合に用いるとよい。界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、しょ糖エステル、ソルビタンアルキルエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコールエステル、ポリグリセリンエステル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸モノグリセリド、ポリオキシアルキレンアルキルアミン等のノニオン界面活性剤が挙げられる。アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤を前記ノニオン界面活性剤と併用し、水性分散液の分散性向上等を行うことができるが、塗膜の耐水性を著しく低下させるため、極少量の使用に限られる。界面活性剤の種類、添加量は、適宜選択できるが、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体に対して、5～30重量%（対固形分）が好ましい。これより少ないと、水性分散液の安定性が悪くなり、又多いと、耐水性が著しく低下するため、好ましくない。

【0040】さらに、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を上記界面活性剤と塩基性物質を併用して乳化すると、カルボキシル基を塩基性物質で中和して水への分散性を向上させることができる。塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等を例示することができる。使用する塩基性物質の種類、量は適宜選択できるが、水性分散液のpHが6～9.5、好ましくは7～8.5になるよう設計する。pHが6より小さいと分散性が低下し、9.5より大きいと塩酸の脱離が著しく好ましくない。

【0041】本発明の水性分散液の濃度は、用途により適宜選択すればよい。分散液濃度は高すぎても低すぎても塗作業性が損なわれるため、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体固形分濃度5～60wt%が好ましい。

【0042】本発明における水性分散液は、ポリプロピレン、PETをはじめとする各種難付着性樹脂からなるフィルム、シート、成型物に適用できるプライマー、塗料、インキや接着剤として用いることができる。そのままコーティングして用いてもよいが、本発明の効果を損なわない範囲で、乾燥速度を速めるための溶剤、顔料、その他粘度調整剤、一次防錆剤、消泡剤、濡れ性改善剤、流動助剤、防カビ剤等の添加剤を必要量加えて用いてもよい。また、該水性分散液から得られる塗膜はそれだけでバランスのとれた物性を示すが、必要であれば他の水性樹脂、例えば水性ウレタン樹脂、水性ブロックイソシアネート、水性エポキシ樹脂、水性アクリル樹脂、水性フェノール樹脂、水性アミノ樹脂、水性アルキド樹脂、水性塩化ゴム、水性シリコン樹脂等をさらに添加して用いても差し支えない。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれによって限定されるものではない。

【0044】【物性の測定方法】

・MFR (Melt Flow Rate)

JIS-K-6758ポリプロピレン試験方法のメルトフローレート（条件：230℃、加重2.16kgf）により測定した。

・Tm

セイコー社製DSC測定装置を用い、試料（約5mg）を採り、200℃で5分間融解した。その後、40℃まで10℃/minの速度で降温して結晶化した後に、更に10℃/minで200℃まで昇温して、融解したときの融解ピーク温度及び融解終了温度で評価した。

・塩素含有率

JIS-K7229に準じて測定。

・Mw

GPC（標準物質：ポリスチレン樹脂）によって測定。

・不飽和カルボン酸又はその無水物グラフト量：

アルカリ滴定法で求めた。

・粘度

B型粘度計を用いて測定。回転数は60rpm、#2ローターを使用。

・平均粒子径

ゼータサイザー3000HS（シスメックス（株））を用いて測定。

【0045】【試作例1】メタロセン触媒を使用して製造したプロピレン系ランダム共重合体（ノバテック、日本ポリケム（株）製 MFR=7.0g/10min、Tm=125℃）100重量部、粉末状無水マレイン酸（日本油脂製）4重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部を混練した。その後、二軸押出機（L/D=60、φ15mm、第1バレル～第8バレル）に供給し、滞留時間が5分、回転数300rpm、バレル温度が120℃（第1、2バレル）、180℃（第3、4バレル）、100℃（第5バレル）、130℃（第6～8バレル）の

条件で反応を行い、第6、7、8バレルで減圧処理を行い、無水マレイン酸変性プロピレン系ランダム共重合体を得た。この樹脂2kgをガラスライニングされた50L容反応釜に投入し、20Lのクロロホルムを加えた。2kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながら、ガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去し、固形分30重量%に調整した。このクロロホルム溶液に、安定剤（*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル）を対樹脂1.5重量%加えた後、二軸押出機（L/D=34、 ϕ 40mm、第1バレル～第7バレル）に供給し、滞留時間が10分、回転数50rpm、バレル温度が90℃（第1～6バレル）、70℃（第7バレル）の条件で固硬化を行った。第1、4、5、6バレルで減圧処理を行い、無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を得た。

【0046】得られた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体のMwは77,000、無水マレイン酸グラフト重量は2.4重量%となり、塩素含有率は20.5重量%と15.6重量%の2種類のものが得られた。

【0047】〔試作例2〕メタロセン触媒を使用して製造したプロピレン系ランダム共重合体（ノバテック、日本ポリケム（株）製 MFR=7.0g/10min、Tm=125℃）100重量部、粉末状無水マレイン酸（日本油脂製）3重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン2重量部を混練した。その後、二軸押出機（L/D=60、 ϕ 15mm、第1バレル～第8バレル）に供給し、滞留時間が5分、回転数300rpm、バレル温度が120℃（第1、2バレル）、170℃（第3、4バレル）、120℃（第5バレル）、130℃（第6～8バレル）の条件で反応を行い、第6、7、8バレルで減圧処理を行い、無水マレイン酸変性プロピレン系ランダム共重合体を得た。この樹脂2kgをガラスライニングされた50L容反応釜に投入し、20Lのクロロホルムを加えた。2kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながら、ガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去し、固形分30重量%に調整した。このクロロホルム溶液に、安定剤（*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル）を対樹脂1.5重量%加えた後、二軸押出機（L/D=34、 ϕ 40mm、第1バレル～第7バレル）に供給し、滞留時間が10分、回転数50rpm、バレル温度が90℃（第1～6バレル）、70℃（第7バレル）の条件で固硬化を行った。第1、4、5、6バレルで減圧処理を行い、無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を得た。

【0048】得られた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体のMwは120,000、無水マレイン酸グラフト重量は2.0重量%となり、塩素含有率は20.7重量%と15.5重量%の2種類のものが得られた。

【0049】〔試作例3〕SPP（MFR=3.7g/10min、Tm=130℃）を二軸押出機（L/D=34、 ϕ 40mm、第1バレル～

第7バレル）に供給し、滞留時間が10分、バレル温度が350℃（第1バレル～第7バレル）の条件で熱減成を行い、190℃における熔融粘度が約2000mPa・sの樹脂を得た。得られた樹脂を試作例1におけるメタロセン触媒を使用して製造したプロピレン系ランダム共重合体と置き換えて、試作例1と同様の操作で無水マレイン酸変性塩素化SPPを得た。得られた無水マレイン酸変性塩素化SPPの重量平均分子量は58,000で無水マレイン酸グラフト重量は2.8重量%となり、塩素含有率は20.4重量%と15.5重量%の2種類のものが得られた。

【0050】〔試作例4〕チーグラ・ナック触媒を使用して得られたプロピレン-エチレン共重合体（エチレン含量5%、熔融粘度830mPa・s/180℃、Tm=126℃）を試作例1におけるメタロセン触媒を使用して製造したプロピレン系ランダム共重合体と置き換えて、試作例1と同様の操作で無水マレイン酸変性塩素化プロピレン-エチレン共重合体を得た。得られた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン-エチレン共重合体の重量平均分子量は66,000で無水マレイン酸グラフト重量は2.5重量%となり、塩素含有率は20.5重量%と15.8重量%の2種類のものが得られた。

【0051】〔実施例1〕攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた2L容4つ口フラスコ中に、試作例1で得られた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体のうち塩素含有率が20.5重量%のものを200g、界面活性剤（エソミンT/25、ライオン製）33g、安定剤（ステアリルグリシジルエーテル）8g、キシレン36gを添加し、120℃で30分混練した。次に2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール8gを5分かけて添加し、5分保持した後、90℃の温水970gを40分かけて添加した。減圧処理を行い、キシレンを除去した後、室温まで攪拌しながら冷却し、水性分散液を得た。水性分散液の固形分は30重量%、pH=7.0で、粘度は97mPa・s/25℃であり、平均粒子径は220nmであった。

【0052】〔実施例2〕実施例1における無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を試作例1で得られた塩素含有率15.6重量%のものに替え、更に界面活性剤をエレミノールNA-120（三洋化成製）に替えて、実施例1と同様の操作で水性分散液を得た。水性分散液の固形分は30重量%、pH=7.3で、粘度は148mPa・s/25℃であり、平均粒子径は254nmであった。

【0053】〔実施例3〕実施例1における無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を試作例2で得られた塩素含有率20.7重量%のものに替えて、実施例1と同様の操作でそれぞれ水性分散液を得た。水性分散液の固形分は30重量%、pH=7.7で、粘度は102mPa・s/25℃であり、平均粒子径は243nmであった。

【0054】〔実施例4〕実施例1における無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を試作例2で得られた塩素含有率15.5重量%のものに替え、更に

界面活性剤をエレミノールNA-120（三洋化成製）に替えて、実施例1と同様の操作でそれぞれ水性分散液を得た。水性分散液の固形分は30重量%、pH=7.1で、粘度は205mPa・s/25℃であり、平均粒子径は354nmであった。

【0055】〔比較例1〕試作例3で得られた塩素含有率20.4重量%の無水マレイン酸変性塩素化シンジオクタティックポリプロピレンを用いて、実施例1と同様にし、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形分が30重量%、pH=6.9で、粘度は94mPa・s/25℃であり、平均粒子径は194nmであった。

【0056】〔比較例2〕試作例3で得られた塩素含有率15.5重量%の無水マレイン酸変性塩素化シンジオクタティックポリプロピレンを用いて、実施例2と同様にし、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形分が30重量%、pH=7.5で、粘度は237mPa・s/25℃であり、平均粒子径は241nmであった。

【0057】〔比較例3〕試作例4で得られた塩素含有率20.5重量%の無水マレイン酸変性塩素化プロピレン-エチレン共重合体を用いて、実施例1と同様にし、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形分が30重量%、pH=7.2で、粘度は67mPa・s/25℃であり、平均粒子径は83nmであった。

【0058】〔比較例4〕試作例4で得られた塩素含有率15.8重量%の無水マレイン酸変性塩素化プロピレン-エチレン共重合体を用いて、実施例2と同様にし、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形分が30重量%、pH=7.5で、粘度は205mPa・s/25℃であり、平均粒子径は262nmであった。

【0059】〔性能試験〕実施例1～4、比較例1～4で得られた水性分散液について、それぞれ濡れ性改善剤としてサーフロンS-141（セイミケミカル製）の1%水溶液を1.5重量%（対水性分散液）添加した後、下記のヒートシール強度試験、プライマー試験、各種基材付着性試験を行った。結果を表1、表2に示す。

【0060】○ヒートシール強度試験

コロナ表面処理された延伸ポリプロピレンフィルムに、#8のマイヤーバーを用いて試料を塗布し、室温で15時

間乾燥した。塗布面同士を重ね合わせ、No. 276ヒートシールテスター（安田精機製作所）を用いて1.5kg/cm²、90℃、10秒間の条件でヒートシールを行った。各試験片を1cm幅となるように切断し、引っ張り試験機を用いて5kg重、100mm/minの条件で引き剥がし、その剥離強度を測定した。3回試験を行って、その平均値を結果とした。

【0061】○プライマー試験

10 イソプロパノールで表面をワイプした超高剛性ポリプロピレン板に乾燥被膜厚が10以上15μm以下となるようにスプレー塗布し、90℃で30分間乾燥を行った。次に、2液型上塗り白塗料を、乾燥被膜厚が45以上50μm以下となるようスプレー塗布し、15分室温に静置した後、90℃で30分間焼付を行った。試験片を室温で3日間静置した後、下記の試験を行った。

・付着性

塗布上に2mm間隔で素地に達する100個の基盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥し、塗膜の残存する程度で判定した。

20 ・耐ガソール性

試験片をレギュラーガソリン/エタノール=9/1(v/v)に120分浸漬し塗膜の状態を観察した。

・耐温水性

40℃の温水に試験片を240時間浸漬し、塗膜の状態と付着性を調べた。

【0062】○各種基材付着性試験

30 イソプロパノールで表面をワイプした各種基材に乾燥被膜厚が10以上15μm以下となるようにスプレー塗布し、80℃で10分間乾燥を行った。次に、2液型上塗りシルバー塗料を、乾燥被膜厚が45以上50μm以下となるようスプレー塗布し、15分室温に静置した後、80℃で20分間焼付を行った。試験片を室温で3日間静置した後、塗布上に2mm間隔で素地に達する100個の基盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥し、塗膜の残存する程度で判定した。

【0063】

【表1】

表 1

	塩素化度	ヒートシール 強度 (g/15mm)	プライマー試験		
			付着性	耐カソール性	耐温水性
実1	20.5%	460	100/100	異常なし	異常なし 100/100
実2	15.6%	550	100/100	異常なし	異常なし 100/100
実3	20.7%	980	100/100	異常なし	異常なし 100/100
実4	15.5%	1350	100/100	異常なし	異常なし 100/100
比1	20.4%	190	70/100	10分で剥離	異常なし 30/100
比2	15.5%	180	75/100	10分で剥離	異常なし 50/100
比3	20.5%	220	100/100	5分で剥離	ポリエステル有り 25/100
比4	15.8%	240	100/100	10分で剥離	ポリエステル有り 30/100

【0064】

【表2】

表 2

	PP	PET	PC	ABS	6-PA	PVC	木粉/PP (51/49) 複合材
実1	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
実2	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
実3	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
実4	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
比1	75/100	70/100	70/100	90/100	70/100	80/100	80/100
比2	85/100	60/100	30/100	90/100	30/100	75/100	70/100
比3	90/100	95/100	80/100	95/100	100/100	90/100	90/100
比4	80/100	50/100	50/100	75/100	80/100	60/100	70/100

【0065】

【発明の効果】以上の結果から、本発明の無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体の水性分散液は、80あるいは90℃という低温の乾燥、熱処理条件下でも良好な物性を示していることが分かる。また、ハイソリッド化にも対応できる。

【0066】一方、無水マレイン酸変性塩素化SPPの水性分散液は付着性が劣っており、その影響で耐カソール性、耐温水性ともに低下している。また、チーグラ・ナッタ触媒を用いた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン-エチレン共重合体の水性分散液は、90℃焼付けの場合、付着性は比較的良好であるが、分子量分布が広く、溶剤や水に弱い低分子量成分が存在するため、耐ガ

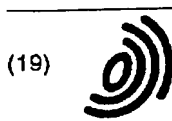
ソール性、耐温水性ともに低下する。80℃焼付けで行った付着性試験では、塩素化度を下げた比較例2、4の付着力は、極性低下及び軟化温度の上昇により更に低下する傾向にある。

【0067】従って、単に従来の低融点ポリオレフィン原料として得た水性分散液と異なり、本発明のカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を含む水性分散液は、より低塩素化度、高分子量の塩素化樹脂を使用してもハイソリッドの水性分散液を製造でき、更に低温焼付条件でも各種基材に対して優れた物性を発現する、有用な樹脂であり、特に、プライマー、塗料、インキ、接着剤用に有効であることが分かる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターム (参考)
C 0 9 D	7/12	C 0 9 D	7/12
	11/02		11/02
	123/26		123/26
	151/06		151/06
C 0 9 J	11/02	C 0 9 J	11/02
	123/26		123/26
	151/06		151/06

F ターム (参考) 4J002 BN101 CD162 DE286 EG036
 EG046 EL026 EL046 EZ046
 FD036 GH01 GJ01 HA07
 4J038 CB171 CP031 CP051 HA116
 HA276 JB01 KA08 MA08
 MA10 PC08
 4J039 AD01 AD22 AD23 BA14 BA16
 BA29 BC33 BE22 CA06
 4J040 DA181 DL061 DL101 HA146
 HA196 HC01 JA03 KA38
 MA10
 4J100 AA02Q AA03P AA04Q AA16Q
 AA17Q AA19Q CA04 CA31
 DA01 DA09 HA21 HA57 HC29
 HC30 JA01 JA03



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 482 010 A1**

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
01.12.2004 Bulletin 2004/49

(51) Int Cl.7: **C08L 23/28, C08F 8/22,
C09D 123/28, C09J 123/28**

(21) Application number: **03743522.9**

(86) International application number:
PCT/JP2003/002308

(22) Date of filing: **28.02.2003**

(87) International publication number:
WO 2003/074606 (12.09.2003 Gazette 2003/37)

(84) Designated Contracting States:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

• **YOSHIOKA, Hidetoshi,**
Research Laboratory of Chem.
Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0003 (JP)

(30) Priority: **05.03.2002 JP 2002058419**

(74) Representative:
TER MEER STEINMEISTER & PARTNER GbR
Patentanwälte,
Mauerkircherstrasse 45
81679 München (DE)

(71) Applicant: **NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.**
Kita-ku, Tokyo 114-0002 (JP)

(72) Inventors:
• **FUJINO, Kenichi, Research Laboratory of Chem.**
Iwakuni-shi, Yamaguchi 740-0003 (JP)

(54) **AQUEOUS DISPERSION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE**

(57) The purpose of the invention is to provide a novel aqueous dispersion that allows high solidification and that has good adherence and gasohol resistance to polyolefin substrates even on low-temperature baking.

An aqueous dispersion characterized by dispersedly containing carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer with chlorine content of 5 to

40% by weight, grafting level of α, β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride of 0.1 to 20% by weight and weight average molecular weight of 10,000 to 300,000, and stabilizer, a method for the production and the uses thereof.

EP 1 482 010 A1

Description

[Technical field]

5 [0001] The present invention relates to an aqueous dispersion to be used on painting polypropylene and various hard-adherent resin moldings. In more detail, it relates to an aqueous dispersion suitable for primer, paint, ink and the adhesive uses on adhering said moldings to other substrates.

[Background technologies]

10 [0002] From the reasons of high chemical stability, low price, excellent balance of physical properties, possible recycling, etc., the amount of using polyolefinic resins such as polypropylene is increasing centering around automotive parts, household electrical appliances and moldings for general goods.

However, polyolefinic resin is nonpolar and has a drawback of difficult painting and adhesion. Hence, it is a general trend to use chlorinated polypropylene or acid-modified chlorinated polypropylene as a constituting element of primer, paint, ink and adhesive.

15 [0003] Traditionally, these chlorinated resins were used after dissolving into aromatic organic solvent such as toluene or xylene, but, from the viewpoints of environmental problems and safety and hygiene, attempts on aqueous conversion are being made widely (Japanese Patent Publication No. Hei 8-6009, Japanese Unexamined Patent Publication Nos. Hei 5-209006 and Hei 6-80738, Japanese Patent No. 2769958, WO90/12656, etc.).

20 However, these aqueous converted resins have such a problem that they require a great deal of energy and time in the processes of drying and baking after coated onto substrate over the solvent-based resins.

[0004] For solving this problem, correspondences to high solidification and low-temperature baking of aqueous dispersion of chlorinated resins have become to be sought. On the other hand, high modularization of polyolefin substrates is advancing and, in particular, under the low-temperature baking condition set around 80 to 90°C, sufficient adherent strength cannot be achieved with the aqueous dispersions that originate from conventional chlorinated resins, resulting in difficult correspondence. Furthermore, in the uses for automotive parts, it has become to be sought to combine also with gasohol resistance etc., creating a situation of more difficult correspondence.

25 [0005] One of the means for corresponding to the low-temperature baking, a method of lowering the softening temperature of raw material polypropylene is effective, but, in order to lower the softening temperature in the polymerization process that uses conventional Ziegler-Natta catalyst, it is required to increase the composition ratio of ethylene or other α -olefin, resulting in decreased physical properties such as adherence and gasohol resistance. If increasing the molecular weight of chlorinated resin to suppress the decreased physical properties, then poor dispersion results due to increased melt viscosity in the aqueous converting process, or the viscosity of final product obtained increases, thus becoming unsuitable for the high solidification.

30 [0006] Moreover, conventional polypropylene and copolymer of propylene with ethylene or other α -olefin have a wide molecular weight distribution, hence the molecular weight distribution after acid modification or chlorination also becomes wide, and the adherence and solvent resistance decrease due to the existence of relatively low-molecular components. In particular, decrease in the gasohol resistance is remarkable, and, in order to improve this, a process for removing the low-molecular components is required by performing extraction with solvent, etc., which is uneconomical.

35 [0007] Whereas, syndiotactic polypropylene (hereinafter SPP), produced by using metallocene catalyst has features of low softening temperature and also narrow molecular weight distribution, and technologies of primer comprising chlorinated resin that utilizes this SPP are disclosed (Japanese Patent No. 3045498 etc.). However, since most of the substrates have isotactic polypropylene (IPP) produced by using Ziegler-Natta catalyst as a major component, sufficient adherent strength cannot be achieved.

40 [0008] As described above, with the aqueous dispersions that use conventional chlorinated resins, it was impossible to achieve good adherent strength and gasohol resistance, while corresponding to the high solidification and low-temperature baking.

50 [0009] The purpose of the invention is to provide a novel aqueous dispersion that allows the high solidification and that has good adherence and gasohol resistance to polypropylene and various hard-adherent resin substrates even on low-temperature baking.

[0010] As a result of diligent investigations to solve the subjects, the inventors have found that an aqueous dispersion of carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer originating from propylenic random copolymer polymerized in the presence of metallocene catalyst solves the subjects. In addition, it has been found that the aqueous dispersion of the invention not only exhibits good adherence on to polypropylene substrates, but also exhibits good adherence similarly onto PET and other hard-adherent substrates.

[Disclosure of the Invention]

[0011] According to the invention, following (1) through (8) are provided.

- 5 (1) An aqueous dispersion characterized by dispersedly containing carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer with chlorine content of 5 to 40% by weight, grafting level of α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride of 0.1 to 20% by weight and weight average molecular weight of 10,000 to 300,000, and stabilizer.
- (2) The aqueous dispersion of (1), wherein surfactant and basic substance are contained additionally.
- 10 (3) A method of producing aqueous dispersion characterized by dispersing carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer with weight average molecular weight of 10,000 to 300,000, chlorinated upto chlorine content of 5 to 40% by weight, after or before graft copolymerizing α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride onto propylenic random copolymer produced by using metallocene compound as a polymerization catalyst in amounts of 0.1 to 20% by weight, into water.
- 15 (4) The method of producing aqueous dispersion of (3), wherein, after surfactant and basic substance were added additionally to said carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer, the mixture is dispersed into water.
- (5) A primer using the aqueous dispersion of (1) or (2).
- (6) A paint using the aqueous dispersion of (1) or (2).
- 20 (7) An ink using the aqueous dispersion of (1) or (2).
- (8) An adhesive using the aqueous dispersion of (1) or (2).

[0012] The propylenic random copolymer being raw material of the invention is a propylenic random copolymer obtained by copolymerizing propylene being major component with other α -olefin as a comonomer, using metallocene catalyst as a polymerization catalyst. Commercial products such as Novatech (from Nippon Polychem Co., Ltd.) can also be used.

[0013] For the other α -olefin being comonomer, at least one kind can be selected from ethylene or a group consisting of olefins with number of carbon atoms of 4 or more. As the olefins with number of carbon atoms of 4 or more, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, etc. can be mentioned. By using metallocene catalyst, the range of copolymerizable comonomers can be widened over Ziegler-Natta catalyst.

[0014] For the metallocene catalyst to be used here, publicly known one can be used. Concretely, such catalyst obtainable by combining components (A) and (B), and, if need be, additionally (C) described below is desirable.

35 Component (A); Metallocene complex being a compound of transition metal that belongs to groups 4 to 6 in the periodic table having at least one of conjugate 5-membered ring ligand.

Component (B); Cocatalyst capable of activating said metallocene complex (A) by reacting compound (B) with metallocene complex (A) (ion-exchangeable stratified silicate). Component (C); Organic aluminum compound.

[0015] The propylenic random copolymer of the invention can be produced by publicly known methods (Japanese Unexamined Patent Publication No. 2001-206914 etc.). For example, while supplying propylene, ethylene and hydrogen into the reactor and while continuously adding alkyl aluminum and metallocene catalyst, the production is performed.

[0016] The propylenic random copolymer of the invention is preferable to have melting point (hereinafter T_m) measured by differential scanning calorimeter (hereinafter DSC) of 115 to 165°C, and the composition of olefins and the polymerization conditions can be selected appropriately. If higher than 165°C, then the solvent solubility decreases. If lower than 115°C, the adherence onto prime materials decreases. More preferable is low-melting point propylenic random copolymer with 115 to 135°C.

[0017] In the measurement of T_m by DSC in the invention, the evaluation was made with both peak temperature of melting and end temperature of melting at the time when about 5mg of sample were molten for 5 minutes at 200°C, and, after lowered the temperature to 40°C at a rate of 10°C/min to crystallize, the temperature was raised further to 200°C at a rate of 10°C/min to melt, using DSC measurement apparatus from Seiko Denshi Kogyo Co.

[0018] For the propylenic random copolymer of the invention, it doesn't matter whether one thermally degraded by publicly known method at a temperature above melting point and below 350°C in the presence of radical generator or one without thermal degradation is used solely or by mixing, employing Banbury mixer, kneader, extruder or the like. 55 The radical generator to be used for the reaction can be selected appropriately from publicly known ones, but, in particular, organic peroxide type compound is desirable.

[0019] As said organic peroxide type compounds, for example, di-*t*-butyl peroxide, dicumyl peroxide, *t*-butylcumyl peroxide, benzoyl peroxide, dilauryl peroxide, cumene hydroperoxide, *t*-butyl hydroperoxide, 1,1-bis(*t*-butylperoxy)-

3,5,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(t-butylperoxy)cyclohexane, cyclohexanone peroxide, t-butylperoxy benzoate, t-butylperoxy isobutyrate, t-butylperoxy-3,5,5-trimethyl hexanoate, t-butylperoxy-2-ethyl hexanoate, t-butylperoxyisopropyl carbonate, cumylperoxy octoate, etc. are mentioned.

[0020] Moreover, in the invention, the propylenic random copolymer obtained as described above can be used solely or in combination of a plurality of kinds. In particular, it is preferable to use one with T_m within a range of 115 to 165°C. In addition, ones mixed with other polyolefins such as IPP and SPP can also be used. Although dependent on the uses, IPP or SPP can be mixed up to 50% by weight in overall resin.

[0021] The carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer of the invention can be obtained by introducing α,β -unsaturated carboxylic acid and chlorine to said propylenic random copolymer and the production thereof is possible by two methods mentioned below. Namely, a method (first method) wherein, after graft polymerized α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride onto propylenic random copolymer beforehand, the chlorination reaction is conducted, and a method (second method) wherein, after the chlorination reaction, α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride is graft polymerized. The first method is more excellent in the various physical properties of final aqueous dispersion.

[0022] In following, concrete productive methods thereof will be exemplified. In the first method, that is, in the method of first graft copolymerizing α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride onto propylenic random copolymer, the graft polymerization can be performed regardless of the presence of radical initiator, but the use of radical initiator is more preferable, and it is preferable to use organic peroxides, for example, benzoyl peroxide, dicumyl peroxide, lauroyl peroxide, di-t-butyl peroxide, cumene hydroperoxide, etc. The kind and the use level of radical initiator can be selected appropriately depending on the reaction conditions, but it is desirable to use around 0.1 to 5% by weight based on propylenic random copolymer (solids). If lower than this range, then the rate of graft reaction decreases and, even if higher, decrease in the rate of graft reaction and side reactions such as internal crosslinking and shift to lower molecular weight are caused. The reaction can be conducted by publicly known methods of a method (melt method) wherein said resin is molten by heating above melting point in the presence of radical generator to react, a method (solution method) wherein said resin is dissolved into organic solvent and then the solution is stirred under heating in the presence of radical generator to react, and the like.

[0023] In the case of the melt method, the reaction is conducted for a short time at a temperature above melting point and below 300°C employing Banbury mixer, kneader, extruder or the like, hence it has an advantage of simple manipulation.

[0024] On the other hand, in the solution method, it is desirable to use aromatic solvent such as toluene or xylene as an organic solvent, but, besides, it may also be safe to use ester solvent, ketonic solvent or the like by mixing partially. The radical generator to be used for the reaction can be selected appropriately from publicly known ones, but, in particular, organic peroxide type compound is desirable and, as the organic peroxide type compounds, those listed above can be used.

[0025] In the case of the solution method, when conducting the chlorination reaction after α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride was graft copolymerized, it is required to evaporate said solvent and replace with chlorinating solvent such as chloroform, hence, in the first method, melt method is more preferable.

[0026] The chlorination reaction to be conducted successively can be carried out easily by the publicly known method. For example, the reaction is conducted by dispersing or dissolving the propylenic random copolymer graft copolymerized with α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride into a medium such as water or chloroform and by blowing-in chlorine gas within a temperature range from 50 to 130°C under pressure or ambient pressure in the presence of catalyst or under irradiation of ultraviolet rays. If under 50°C, then the chlorination reaction becomes inhomogeneous, resulting in aggravated solvent solubility and, if higher than 130°C, then shift to lower molecular weight takes place during the chlorination reaction, resulting in decreased adhesiveness and printability.

[0027] In the method wherein, after the chlorination reaction, α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride is graft polymerized being the second method, first, propylenic random copolymer is dissolved into chlorine-based solvent such as chloroform and the chlorination reaction is conducted similarly to the first method to produce chlorinated propylenic random copolymer, then solvent is changed to a solvent such as toluene or xylene, and α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride is graft copolymerized in the presence of said organic peroxide. The reaction can be carried out at a temperature above 50°C and below the boiling point of solvent. In the first method and the second method, the order of addition, method, etc. of α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride and initiator can be selected appropriately. Moreover, it is also possible to remove the remaining monomers by installing a vacuum process at the time of the completion of reaction.

[0028] The feature of the invention lies in that, even without installing the removing process of low molecular weight components such as solvent extraction, various physical properties are excellent, but it may be safe, of course, to remove the low molecular weight components. In the case of removing the low molecular weight components, it is preferable to perform after graft polymerized α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride.

[0029] In the invention, the purpose of graft copolymerizing α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride onto

propylenic random copolymer is to provide the adherence onto upper coating paint when using the aqueous dispersion of the invention as a primer and further to enhance the dispersibility into water. The chlorinated polyolefin has originally low polarity, hence, when using as a primer (undercoating agent) as it is, the adherence onto PP prime material is good, but little adherence is seen onto high-polar upper coating paints (e. g. polyurethane paint and melamine paint). Hence it becomes important to enhance the polarity of chlorinated polyolefin by graft copolymerizing α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride. Moreover, by enhancing the polarity of chlorinated polyolefin, the adherent strength to PET and other various hard-adherent substrates is also provided.

[0030] As usable α,β -unsaturated carboxylic acids or their anhydrides, for example, maleic acid, citraconic acid, itaconic acid, aconitic acid and their anhydrides, acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, mesaconic acid, etc. are exemplified. These unsaturated carboxylic acids or their anhydrides can be used solely or in combination, but, when considering the grafting ability onto polyolefin resin, maleic anhydride is most suitable.

[0031] In the invention, the amount to be introduced by graft copolymerizing α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride is optimum to be 0.1 to 20% by weight based on raw material propylenic random copolymer. If the content is lower than this range, then good aqueous dispersion cannot be obtained and the adherence etc. decrease as well, and conversely, if too high, then unreacted unsaturated carboxylic acid or its anhydride generate in large quantities or the water resistance etc. decrease, which is unpreferable. More preferable is 1.0 to 10% by weight. Besides, the grafting weight % of α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride can be determined by alkali titration method or FT-IR method.

[0032] The lower the chlorine content of carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer, the better the adherence onto polypropylenic resin, but, if too low, the softening point and the melting point of resin increase, resulting in decreased adherence on baking at low temperature. Moreover, if the chlorine content increases, then the adherence onto polypropylenic resin decreases, hence the chlorine content is optimum to be 5 to 40% by weight, preferably 15 to 30% by weight. Besides, the degree of chlorination of carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer can be determined by titration according to JIS K 7210.

[0033] The weight average molecular weight (hereinafter Mw) of carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer to be used in the invention is 10,000 to 300,000. If under 10,000, then the cohesion of resin is insufficient, and, if over 300,000, then the handling behaviors of ink and adhesive decrease, which is unpreferable. Besides, the Mw in the invention is a value measured by means of gel permeation chromatography (hereinafter GPC, standard substance: polystyrene resin).

[0034] The chlorinated polyolefin accompanies the de-hydrochloric acid to degrade when exposing to ultraviolet rays or high temperature. In particular, if heated or undergone mechanical shearing force in the emulsification process, it tends to cause the de-hydrochloric acid. If the carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer causes the degradation due to de-hydrochloric acid, then decreased physical properties such as decreased adherence onto PP substrates as well as coloring of resin, and decreased stability of aqueous dispersion and aggravated working environment are caused due to freed hydrochloric acid, hence the addition of stabilizer is essential. Particularly preferable material as a stabilizer is epoxy compound. The epoxy compound is not particularly restricted, but one compatible with chlorinated resin is preferable and such epoxy compound with epoxy equivalent of around 100 to 500 and with one or more epoxy groups in a molecule can be exemplified. For example, epoxidated soybean oil and epoxidated linseed oil epoxidated natural vegetable oils with unsaturated group with peracid such as peracetic acid, epoxidated fatty acid esters epoxidated unsaturated fatty acids such as oleic acid, tall oil fatty acid and soybean oil fatty acid, aliphatic epoxy compounds such as cyclohexene oxide, α -pinene oxide and 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexane carboxylate, condensation products of bisphenol A and polyhydric alcohols with epichlorohydrin, for example, bisphenol A glycidyl ether, ethylene glycol glycidyl ether, propylene glycol glycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, etc. are exemplified.

Besides, monoepoxy compounds represented by butyl glycidyl ether, 2-ethylhexyl glycidyl ether, decyl glycidyl ether, stearyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, phenyl glycidyl ether, *s*-butylphenyl glycidyl ether, *t*-butylphenyl glycidyl ether, phenol polyethylene oxide glycidyl ether, etc. are exemplified. Moreover, metallic soaps such as calcium stearate and lead stearate used as stabilizers for poly(vinyl chloride) resin, organometallic compounds such as dibutyl tin dilaurate and dibutyl maleate and hydrotalcite compounds can also be used, and it may be safe to use these in combination.

[0035] The use level of epoxy compound can be selected appropriately depending on the epoxy equivalent and use conditions, but it is preferable to be 0.1 to 10% by weight based on the weight of carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer. If lower than 0.1% by weight, then there is no effect as a stabilizer and, if higher than 10% by weight, then not only the excessive use is uneconomical, but also the physical properties sometimes decrease. The epoxy compound can seize the free hydrochloric acid that generates due to heat and mechanical shearing force by adding before emulsification process, or it allows also to adjust so as the pH value not to fluctuate on storage or use due to free hydrochloric acid, by adding an epoxy compound aqueous converted separately after emulsification.

[0036] In the invention, the aqueous dispersion dispersedly containing carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer indicates one in the state of emulsion and can be obtained by publicly known method. For

example, a method, wherein the carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer is molten at about 100°C and, after the stabilizer, small quantity of organic solvent and, if need be, surfactant and basic substance were added, molten and kneaded, water of 80 to 98°C is added to form W/O type emulsion, and, while adding water successively, this is subjected to phase inversion to O/W type emulsion, can be used.

[0037] For the emulsifying devices, for example, cylindrical reactor equipped with anchor type stirring blades or max-blend type stirring blades, or further equipped with high-speed stirrer such as Homogenizer or Disper, for example, Harmotech (from M. Technic), Highvis Dispermix (from Tokushu Kika Kogyo), Combimix (from Tokushu Kika Kogyo), etc., and further twin screw extruder etc. can be used. Moreover, it is also possible to emulsify at a temperature of above 100°C under pressure using a device such as autoclave equipped with stirrer.

[0038] In the invention, if using surfactant on emulsification, there is an effect that allows to give more stable aqueous dispersion and, in particular, it may be used when obtaining an aqueous dispersion with high concentration. As the surfactants, nonionic surfactants such as polyoxyalkylene alkyl ester, polyoxyalkylene alkyl ether, polyoxyalkylene alkyl-phenyl ether, sucrose ester, sorbitan alkyl ester, sorbitan fatty acid ester, propylene glycol ester, polyglycerine ester, fatty acid alkanol amide, fatty acid monoglyceride and polyoxyalkylene alkylamine are mentioned. It is possible to achieve improved dispersibility of aqueous dispersion, etc. by using anionic surfactant, cationic surfactant or ampholytic surfactant with said nonionic surfactant in combination, but they remarkably decrease the water resistance of coated film, hence the use is limited to an extremely small quantity. The kind and the use level of surfactant can be selected appropriately, but it is preferable to be 5 to 30% by weight (based on solids) based on carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer. If lower than this range, then the stability of aqueous dispersion is aggravated and, if higher, then the water resistance decreases remarkably, which is unpreferable.

[0039] Furthermore, if the carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer is emulsified by using said surfactant and basic substance, it is possible to neutralize the carboxyl group with basic substance, resulting in improved dispersibility. As the basic substances, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, ammonium carbonate, potassium carbonate, ammonia, methylamine, ethylamine, propylamine, butylamine, hexylamine, octylamine, ethanolamine, propanolamine, diethanolamine, N-methyldiethanolamine, dimethylamine, diethylamine, triethylamine, N,N-dimethylethanolamine, 2-dimethylamino-2-methyl-1-propanol, 2-amino-2-methyl-1-propanol, morpholine, etc. can be exemplified. The kind and the amount of basic substance to be used can be selected appropriately, but the pH value of aqueous dispersion is designed so as to become 6 to 9.5, preferably 7 to 8.5. If pH value is lower than 6, then the dispersibility decreases and, if higher than 9.5, then the elimination of hydrochloric acid is remarkable, which is unpreferable.

[0040] The concentration of the inventive aqueous dispersion may be selected appropriately depending on the uses. Since the coating workability is injured at either too high or too low concentration of dispersion, the solids concentration of carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer is preferable to be 5 to 60% by weight.

[0041] The aqueous dispersion in the invention can be used as a primer, paint, ink and adhesive applicable to films, sheets and moldings comprising polypropylene, PET and various hard-adherent resins. It may be used by coating as it is, but solvent for increasing drying rate, pigment and other additives such as viscosity modifier, primary antirust, defoamer, wetting agent, fluidity aid and antimold may be added in necessary amount for use, within a range not injuring the effect of the invention. Moreover, although the coated film obtainable from said aqueous dispersion exhibits balanced physical properties by itself, it may be safe to further add other aqueous resins, for example, aqueous polyurethane resin, aqueous blocked isocyanate, aqueous epoxy resin, aqueous acrylic resin, aqueous phenol resin, aqueous amino resin, aqueous alkyd resin, aqueous chlorinated rubber, aqueous silicone resin, etc. for use.

Embodiment to put the invention into practice

[0042] In following, the invention will be illustrated in more detail by showing examples, but the invention is not confined to these examples at any rate.

[Measuring method of physical properties]

•MFR (Melt flow rate)

[0043] Measurement was made according to Melt Flow Rate in JIS-K-6758 Testing Method of Polypropylene (conditions: 230°C, load 2.16kgf).

• Tm

[0044] Sample (ca. 5mg) was taken and molten for 5 minutes at 200°C, using DSC measurement apparatus from Seiko Co. Thereafter, the evaluation was made with both peak temperature of melting and end temperature of melting

at the time when, after lowered the temperature to 40°C at a rate of 10°C/min to crystallize, the temperature was raised further to 200°C at a rate of 10°C/min to melt,

- Chlorine content

[0045] Measurement was made according to JIS-K-7229.

- Mw

[0046] Measurement was made by means of GPC (standard substance: polystyrene resin).

- Grafting amount of unsaturated carboxylic acid or its anhydride

[0047] Determination was made by alkali titration method.

- Viscosity

[0048] Measurement was made using Brookfield viscometer. The number of revolutions were 60rpm and #2 rotor was used.

- Average particle diameter

[0049] Measurement was made using Zeta Sizer 3000HS (from Sysmex Co.Ltd.).

[Trial example 1]

[0050] A hundred parts by weight of propylenic random copolymer (Novatech, from Nippon Polychem Co., Ltd., MFR = 7.0g/10min, T_m = 125°C) produced by using metallocene catalyst, 4 parts by weight of powdery maleic anhydride (from Nippon Oil and Fats Co.) and 2 parts by weight of di-t-butyl peroxide were kneaded.

Thereafter, the mixture was fed into a twin screw extruder (L/D = 60, φ 15mm, first barrel through eighth barrel) and the reaction was conducted under the conditions of retention time of 5 minutes, number of revolutions of 300rpm and barrel temperatures of 120°C (first and second barrels), 180°C (third and fourth barrels), 100°C (fifth barrel) and 130°C (sixth through eighth barrels). Vacuum treatments were performed at sixth, seventh and eighth barrels to obtain maleic anhydride-modified propylenic random copolymer. In a 50L volume glass-lined reactor were put 2kg of this resin, and 20L of chloroform were added. Gaseous chlorine was blown-in from the bottom of reactor under a pressure of 2kg/cm², while irradiating ultraviolet rays to chlorinate. On the way, sampling was made and chloroform being solvent was distilled off by evaporator, respectively, to adjust the solids to 30% by weight. After 1.5% by weight, based on resin, of stabilizer (t-butylphenyl glycidyl ether) were added to each of these chloroform solutions, each solution was fed into a twin screw extruder (L/D = 34, φ 40mm, first barrel through seventh barrel) to solidify under the conditions of retention time of 10 minutes, number of revolutions of 50rpm and barrel temperatures of 90°C (first through sixth barrels) and 70 °C (seventh barrel). Vacuum treatments were performed at first, fourth, fifth and sixth barrels to obtain maleic anhydride-modified chlorinated propylenic random copolymers.

[0051] The Mw of the maleic anhydride-modified chlorinated propylenic random copolymer thus obtained became 77,000 and the grafted weight of maleic anhydride became 2.4% by weight. As for the chlorine content, two kinds of 20.5% by weight and 15.6% by weight were obtained.

[Trial example 2]

[0052] A hundred parts by weight of propylenic random copolymer (Novatech, from Nippon Polychem Co., Ltd., MFR = 7.0g/10min, T_m = 125°C) produced by using metallocene catalyst, 3 parts by weight of powdery maleic anhydride (from Nippon Oil and Fats Co.) and 2 parts by weight of 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy) hexane were kneaded. Thereafter, the mixture was fed into a twin screw extruder (L/D = 60, φ 15mm, first barrel through eighth barrel) and the reaction was conducted under the conditions of retention time of 5 minutes, number of revolutions of 300rpm and barrel temperatures of 120°C (first and second barrels), 170°C (third and fourth barrels), 120°C (fifth barrel) and 130°C (sixth through eighth barrels). Vacuum treatments were performed at sixth, seventh and eighth barrels to obtain maleic anhydride-modified propylenic random copolymer. In a 50L volume glass-lined reactor were put 2kg of this resin, and 20L of chloroform were added. Gaseous chlorine was blown-in from the bottom of reactor under a pressure of 2kg/cm², while irradiating ultraviolet rays to chlorinate. On the way, sampling was made and chloroform being solvent was

distilled off by evaporator, respectively, to adjust the solids to 30% by weight. After 1.5% by weight, based on resin, of stabilizer (t-butylphenyl glycidyl ether) were added to each of these chloroform solutions, each solution was fed into a twin screw extruder (L/D = 34, ϕ 40mm, first barrel through seventh barrel) to solidify under the conditions of retention time of 10 minutes, number of revolutions of 50rpm and barrel temperatures of 90°C (first through sixth barrels) and 70°C (seventh barrel).

Vacuum treatments were performed at first, fourth, fifth and sixth barrels to obtain maleic anhydride-modified chlorinated propylenic random copolymers.

[0053] The Mw of the maleic anhydride-modified chlorinated propylenic random copolymer thus obtained became 120,000 and the grafted weight of maleic anhydride became 2.0% by weight.

As for the chlorine content, two kinds of 20.7% by weight and 15.5% by weight were obtained.

[Trial example 3]

[0054] SPP (MFR = 3.7g/10min, Tm = 130°C) was fed into a twin screw extruder (L/D = 34, ϕ 40mm, first barrel through seventh barrel) and the thermal degradation was conducted under the conditions of retention time of 10 minutes and barrel temperature of 350°C (first barrel through seventh barrel) to obtain a resin with melt viscosity at 190°C of about 2000mPa.s.

Substituting the resin obtained for the propylenic random copolymer produced by using metallocene catalyst in Trial example 1, maleic anhydride-modified chlorinated SPPs were obtained by the similar manipulation to Trial example 1.

The weight average molecular weight of the maleic anhydride-modified chlorinated SPP thus obtained became 58,000 and the grafted weight of maleic anhydride became 2.8% by weight. As for the chlorine content, two kinds of 20.4% by weight and 15.5% by weight were obtained.

[Trial example 4]

[0055] Substituting a propylene-ethylene copolymer (ethylene content 5%, melt viscosity 830mPa.s/180°C, Tm = 126°C) obtained by using Ziegler-Natta catalyst for the propylenic random copolymer produced by using metallocene catalyst in Trial example 1, maleic anhydride-modified chlorinated propylene-ethylene copolymers were obtained by the similar manipulation to Trial example 1. The weight average molecular weight of the maleic anhydride-modified chlorinated propylene-ethylene copolymer thus obtained became 66,000 and the grafted weight of maleic anhydride became 2.5% by weight.

As for the chlorine content, two kinds of 20.5% by weight and 15.8% by weight were obtained.

[Example 1]

[0056] Into a 2L volume four-neck flask attached with stirrer, condenser, thermometer and dropping funnel were added 200g of the resin with chlorine content of 20.5% by weight between the maleic anhydride-modified chlorinated propylenic random copolymers obtained in Trial example 1, 33g of surfactant (Ethomine T/25, from Lion Corp.), 8g of stabilizer (stearyl glycidyl ether) and 36g of xylene, and the mixture was kneaded for 30 minutes at 120°C. Next, 8g of 2-amino-2-methyl-1-propanol were added over 5 minutes and, after kept for 5 minutes, 970g of hot water of 90°C were added over 40 minutes. After xylene was removed by vacuum treatment, the mixture was cooled to room temperature while stirring to obtain an aqueous dispersion. The solids of the aqueous dispersion were 30% by weight, pH = 7.0, the viscosity was 97mPa.s/25°C, and the average particle diameter was 220nm.

[Example 2]

[0057] Changing the maleic anhydride-modified chlorinated propylenic random copolymer in Example 1 into the resin with chlorine content of 15.6% by weight obtained in Trial example 1 and further changing the surfactant into Eleminol NA-120 (from Sanyo Chemical Industries, Ltd.), an aqueous dispersion was obtained by the similar manipulation to Example 1. The solids of the aqueous dispersion were 30% by weight, pH = 7.3, the viscosity was 148mPa.s/25°C, and the average particle diameter was 254nm.

[Example 3]

[0058] Changing the maleic anhydride-modified chlorinated propylenic random copolymer in Example 1 into the resin with chlorine content of 20.7% by weight obtained in Trial example 2, an aqueous dispersion was obtained by the similar manipulation to Example 1. The solids of the aqueous dispersion were 30% by weight, pH = 7.7, the viscosity was 102mPa.s/25°C, and the average particle diameter was 243nm.

[Example 4]

[0059] Changing the maleic anhydride-modified chlorinated propylenic random copolymer in Example 1 into the resin with chlorine content of 15.5% by weight obtained in Trial example 2, and further changing the surfactant into Eleminol NA-120 (from Sanyo Chemical Industries, Ltd.), an aqueous dispersion was obtained by the similar manipulation to Example 1. The solids of the aqueous dispersion were 30% by weight, pH = 7.1, the viscosity was 205mPa·s/25°C, and the average particle diameter was 354nm.

[Comparative example 1]

[0060] Using the maleic anhydride-modified chlorinated syndiotactic polypropylene with chlorine content of 20.4% by weight obtained in Trial example 3, an aqueous dispersion was prepared similarly to Example 1. As for the physical properties of the aqueous dispersion thus obtained, the solids were 30% by weight, pH = 6.9, the viscosity was 94mPa·s/25°C, and the average particle diameter was 194nm.

[Comparative example 2]

[0061] Using the maleic anhydride-modified chlorinated syndiotactic polypropylene with chlorine content of 15.5% by weight obtained in Trial example 3, an aqueous dispersion was prepared similarly to Example 2. As for the physical properties of the aqueous dispersion thus obtained, the solids were 30% by weight, pH = 7.5, the viscosity was 237mPa·s/25°C, and the average particle diameter was 241nm.

[Comparative example 3]

[0062] Using the maleic anhydride-modified chlorinated propylene-ethylene copolymer with chlorine content of 20.5% by weight obtained in Trial example 4, an aqueous dispersion was prepared similarly to Example 1. As for the physical properties of the aqueous dispersion thus obtained, the solids were 30% by weight, pH = 7.2, the viscosity was 67mPa·s/25°C, and the average particle diameter was 83nm.

[Comparative example 4]

[0063] Using the maleic anhydride-modified chlorinated propylene-ethylene copolymer with chlorine content of 15.8% by weight obtained in Trial example 4, an aqueous dispersion was prepared similarly to Example 2. As for the physical properties of the aqueous dispersion thus obtained, the solids were 30% by weight, pH = 7.5, the viscosity was 205mPa·s/25°C, and the average particle diameter was 262nm.

[Performance test]

[0064] To the aqueous dispersions obtained in Examples 1 through 4 and Comparative examples 1 through 4, 1.5% by weight (based on aqueous dispersion) of 1% aqueous solution of Surfron S-141 from Selmi Chemical Co.) were added, respectively, as a wetting agent, and then following heat seal strength test, primer test and adherence test onto various substrates were performed. The results are shown in Table 1 and Table 2.

○ Heat seal strength test

[0065] Each sample was coated onto an oriented polypropylene film after corona surface treatment using #8 Meyer bar, which was dried for 15 hours at room temperature. The coated surfaces were superposed between themselves and heat sealed under the conditions of 1.5kg/cm², 90°C and 10 sec employing No. 276 Heat Seal Tester (from Yasuda Seiki Seisakusho). Each specimen was cut so as the width to become 1cm and peeled off under the conditions of 5kg weight and 100mm/min employing tensile tester to measure the peeling strength thereof. Tests were carried out thrice and the average value was shown as a result.

○ Primer test

[0066] Each sample was spray coated onto an ultrahigh modulus polypropylene plate with the surface wiped with isopropanol so as the dried film thickness to become over 10 and under 15µm, which was dried for 30 minutes at 90°C. Next, two-component type white upper paint was spray coated so as the dried film thickness to become over 45 and under 50µm, and, after allowed to stand statically for 15 minutes at room temperature, baking was performed for 30

EP 1 482 010 A1

minutes at 90°C. After the specimen was allowed to stand statically for 3 days at room temperature, following tests were carried out.

- Adherence

[0067] On the coated surface, 100 cross-cuts that reach the base were made at intervals of 2mm, and cellophane adhesive tape was adhered closely thereon. Then, it was peeled off in the direction of 180° to judge with the extent of remaining coated film.

- Gasohol resistance

[0068] The specimen was soaked into regular gasoline/ethanol = 9/1 (v/v) for 120 minutes to observe the state of coated film.

- Warm water resistance

[0069] The specimen was soaked into warm water of 40°C for 240 hours to examine the state of coated film and adherence.

○ Adherence test onto various substrates

[0070] Each sample was spray coated onto various substrates with the surface wiped with Isopropanol so as the dried film thickness to become over 10 and under 15µm, which was dried for 10 minutes at 80°C. Next, two-component type silver upper paint was spray coated so as the dried film thickness to become over 45 and under 50µm, and, after allowed to stand statically for 15 minutes at room temperature, baking was performed for 20 minutes at 80°C. After the specimen was allowed to stand statically for 3 days at room temperature, 100 cross-cuts that reach the base were made on the coated surface at intervals of 2mm. Cellophane adhesive tape was adhered closely thereon and it was peeled off in the direction of 180° to judge with the extent of remaining coated film.

[Table 1]

	Degree of chlorination	Heat seal strength (g/15mm)	Primer test		
			Adherence	Gasohol resistance	Warm water resistance
Ex.1	20.5%	460	100/100	No abnormality	No abnormality 100/100
Ex.2	15.6%	550	100/100	No abnormality	No abnormality 100/100
Ex.3	20.7%	980	100/100	No abnormality	No abnormality 100/100
Ex.4	15.5%	1350	100/100	No abnormality	No abnormality 100/100
Comp.1	20.4%	190	70/100	Peeling off after 10 min	No abnormality 30/100
Comp.2	15.5%	180	75/100	Peeling off after 10 min	No abnormality 50/100
Comp.3	20.5%	220	100/100	Peeling off after 5 min	Some blisters 25/100
Comp.4	15.8%	240	100/100	Peeling off after 10 min	Some blisters 30/100

[Table 2]

	PP	PET	PC	ABS	6-PA	PVC	Wood flour/ PP (51/49) composite
Ex.1	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Ex.2	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Ex.3	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Ex.4	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Comp.1	75/100	70/100	70/100	90/100	70/100	80/100	80/100
Comp.2	85/100	60/100	30/100	90/100	30/100	75/100	70/100
Comp.3	90/100	95/100	80/100	95/100	100/100	90/100	90/100
Comp.4	80/100	50/100	50/100	75/100	80/100	60/100	70/100

[Utilizability in the Industry]

[0071] From the results as above, it is seen that the aqueous dispersions of maleic anhydride-modified chlorinated propylenic random copolymer of the invention exhibit good physical properties even under the conditions of drying and heat treatment at low temperature such as 80 or 90°C. Moreover they can correspond to the high solidification.

[0072] On the other hand, the aqueous dispersions of maleic anhydride-modified chlorinated SPP have poor adherence and, under that influence, both gasohol resistance and warm water resistance decrease. Also, the aqueous dispersions of maleic anhydride-modified chlorinated propylene-ethylene copolymer that uses Ziegler-Natta catalyst have relatively good adherence in the case of baking at 90°C, but, because of wider molecular weight distribution and existence of low molecular weight components being weak against solvent and water, both gasohol resistance and warm water resistance decrease. In the adherence test with the baking carried out at 80°C, the adherences in Comparative examples 2 and 4 wherein the degree of chlorination was lowered tend to further decrease due to decreased polarity and increased softening temperature.

[0073] It is seen therefore that, different from the aqueous dispersion obtained by simply using conventional polyolefin with low melting point as a raw material, the inventive aqueous dispersion containing maleic anhydride-modified chlorinated propylenic random copolymer is a useful resin that allows to produce high-solid aqueous dispersion, even by using chlorinated resin with lower degree of chlorination and higher molecular weight, and further that develops excellent physical properties to various substrates even under the conditions of low-temperature baking, and is effective particularly for primer, paint, ink and adhesive.

Claims

1. An aqueous dispersion **characterized by** dispersedly containing carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer with chlorine content of 5 to 40% by weight, grafting level of α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride of 0.1 to 20% by weight and weight average molecular weight of 10,000 to 300,000, and stabilizer.
2. The aqueous dispersion of Claim 1, wherein surfactant and basic substance are contained additionally.
3. A method of producing aqueous dispersion **characterized by** dispersing carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer with weight average molecular weight of 10,000 to 300,000, chlorinated upto chlorine content of 5 to 40% by weight, after or before graft copolymerizing α,β -unsaturated carboxylic acid or its anhydride onto propylenic random copolymer produced by using metallocene compound as a polymerization catalyst in amounts of 0.1 to 20% by weight, into water.
4. The method of producing aqueous dispersion of Claim 3, wherein, after surfactant and basic substance were added additionally to said carboxyl group-containing chlorinated propylenic random copolymer, the mixture is dispersed into water.
5. A primer using the aqueous dispersion of Claim 1 or 2.

EP 1 482 010 A1

6. A paint using the aqueous dispersion of Claim 1 or 2.
7. An ink using the aqueous dispersion of Claim 1 or 2.
- 5 8. An adhesive using the aqueous dispersion of Claim 1 or 2.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L23/28, C08F8/22, C09D123/28, C09J123/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L23/28, C08F8/22, C09D123/28, C09J123/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-114961 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Full description (Family: none)	1-8
X	JP 11-315185 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 16 November, 1999 (16.11.99), Full description & JP 3045498 B2 & WO 00/42103 A1 & EP 1065245 A1	1-8
Y	JP 11-302324 A (Daiso Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Full description (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	* "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
* "B" earlier document but published on or after the international filing date	* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	* "A" document member of the same patent family
* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 April, 2003 (03.04.03)Date of mailing of the international search report
15 April, 2003 (15.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02308

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-222320 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 31 August, 1993 (31.08.93), Full description (Family: none)	1-8
Y	EP 148346 A2 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 July, 1985 (17.07.85), Full description & JP 60-99138 A & US 4755553 A & JP 88036624 B2 & EP 148346 B1	1-8

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)